

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-69439

(P2002-69439A)

(43) 公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51) Int.Cl<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ- (参考)

C 0 9 K 9/02

C 0 9 K 9/02

B 2 H 1 2 3

G 0 3 C 1/73

5 0 3

G 0 3 C 1/73

5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願2000-261744(P2000-261744)

(71) 出願人 000006833

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(22) 出願日

平成12年8月30日(2000.8.30)

(72) 発明者 福留 正人

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株

式会社総合研究所内

(72) 発明者 神山 一司

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京

セラ株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 2H123 AA00 AA05

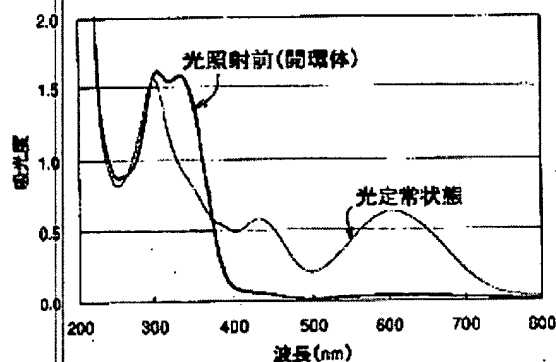
(54) 【発明の名称】 フォトクロミック薄膜およびその製造方法、並びにそれを用いた光機能素子

(57) 【要約】

【課題】 フォトクロミック化合物の光異性化反応における変換率を向上させ、大きな吸光度変化および屈折率変化を示すフォトクロミック薄膜と、上記フォトクロミック薄膜を用いて優れた光機能素子を得る。

【解決手段】 光照射により可逆的な光異性化反応を示すアモルファスのジアリールエテン系化合物などのフォトクロミック化合物から成り、開環したジアリールエテン化合物からなるフォトクロミック化合物に光照射することによって生成した閉環したジアリールエテン化合物を所定の基板表面に塗布形成することによって、開環したジアリールエテン化合物から閉環したジアリールエテン化合物への変換率が50%以上のフォトクロミック薄膜を得る。

薄膜1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光照射により可逆的な光異性化反応を示すフォトクロミック化合物から成り、光異性化反応による異性体への変換率が50%以上であることを特徴とするフォトクロミック薄膜。

【請求項2】 前記フォトクロミック化合物が、アモルファスであることを特徴とする請求項1記載のフォトクロミック薄膜。

【請求項3】 前記フォトクロミック化合物が、ジアリールエテン系化合物からなることを特徴とする請求項1または請求項2記載のフォトクロミック薄膜。

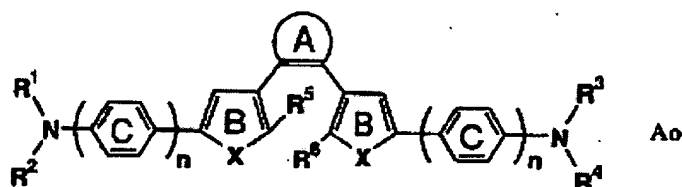
【請求項4】 開環したジアリールエテン化合物から閉環したジアリールエテン化合物への変換率が50%以上で

あることを特徴とする請求項3記載のフォトクロミック薄膜。

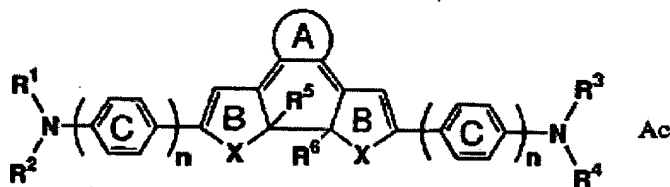
【請求項5】 開環したジアリールエテン化合物からなるフォトクロミック化合物に光照射することによって生成した閉環したジアリールエテン化合物を所定の基板表面に塗布形成したものである請求項1乃至請求項4のいずれか記載のフォトクロミック薄膜。

【請求項6】 開環したジアリールエテン化合物が化1の化学式で表される化合物A<sub>o</sub>、閉環したジアリールエテン化合物が化2の化学式で表される化合物A<sub>c</sub>からなることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか記載のフォトクロミック薄膜。

【化1】



【化2】



(化1、化2中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、フェニル基、縮合芳香環またはヘテロ環を示し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、水素、アルキル基またはアルコキシ基を示し、Xは、酸素、硫黄または窒素を示し、環Aは、脂肪族環、酸無水物またはマレイミド基を示し、nは1~3の整数を示す。)

【請求項7】 開環したジアリールエテン化合物からなるフォトクロミック化合物に光照射することによって閉環したジアリールエテン化合物を生成した後、これを所定の基板表面に塗布形成することを特徴とするフォトクロミック薄膜の製造方法。

【請求項8】 所定の基板表面に形成された薄膜に特定波長の光を照射することにより記録再生を行わせる光機能素子において、前記薄膜が、請求項1乃至請求項5のいずれか記載のフォトクロミック薄膜からなることを特徴とする光機能素子。

【請求項9】 所定の基板表面に導波路が形成され、前記導波路の一部若しくは全体が、フォトクロミック材料を用いて照射光により光応答する導波路で形成されている光機能素子において、前記導波路が請求項1乃至請求項5のいずれか記載のフォトクロミック薄膜からなることを特徴とする光機能素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光情報記録等の光情報処理分野に好適に用いられるフォトクロミック薄膜およびその製造方法、並びにそれを用いた光機能素子に関するものである。

【0002】

【従来技術】 フォトクロミック材料は、所定波長の光を照射することにより、分子構造が変化し、この変化に応じて、吸光度、屈折率等の光学特性を可逆的に変える性質を有しているため、光メモリ素子や光スイッチング素子などのフォトニクスデバイスへの応用が期待されている。

【0003】 フォトクロミック材料の示す可逆的な光異性化反応は、化合物Xに対して波長λ<sub>1</sub>の光を照射することによって化合物X'に変換され、また、化合物X'に波長λ<sub>2</sub>を照射することによって化合物Xに戻るといふ可逆反応からなるものである。化合物Xと化合物X'は、各々吸収スペクトルの異なる異性体で、波長λ<sub>1</sub>、λ<sub>2</sub>の光照射により異性化反応を示す。

【0004】 このようなフォトクロミック材料を光記録媒体として用いる場合、λ<sub>1</sub>、λ<sub>2</sub>のうち一方の波長の光をフォトクロミック層に照射することによってデータを

記録する。そして、他方の波長の光を照射することによってデータは消去される。通常は、上記のように異性体X、X'間の吸光度の差、つまり透過率変化によってデータの読み出しが行われる。この吸光度の差が大きいほど良好な再生信号が得られる。

【0005】フォトクロミック材料を用いる光記録は、記録光として用いるレーザー光をそのままの光として利用する（フォトンモード記録）ことができるため、速い応答性が期待でき、かつ最終的には分子レベルの解像度、すなわち高密度記録の可能性がある点で大いに期待されている。

【0006】また、フォトクロミック材料は、光を照射するだけで屈折率が変化し、屈折率が変化した後もエネルギーを消費することなく、変化した状態で屈折率を保持できるという利点を有している。さらに、着色・消色状態の屈折率変化幅も大きく、従来のフォトリフラクティブ材料と比較すると数百倍に達するという特長を有している。

【0007】従来、フォトリフラクティブ現象は、ストロンチウムバリウムナイオベート（ $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ）やリチウムナイオベート（ $\text{LiNbO}_3$ ）等の無機物で主に見られた。電界を印加した場合に屈折率が大きく変化し、変化した屈折率が安定に保持され、さらに別のパターンで光照射を行うと、最初のパターンが消去されて新たなパターンが形成される、いわゆる可逆的な屈折率変化を示す。

【0008】近年、有機物でも同様の効果が報告されており、有機物の場合、その屈折率変化は無機物に比較して、数倍から数十倍も大きいことが特長となっている。

【0009】上記のような光照射のみで屈折率が可逆的に変化する性質は、光メモリ素子だけではなく、光スイッチング素子へも非常に有効な性質である。特に光スイッチング素子に用いる場合、屈折率変化が大きいため、素子の小型化が可能となり、さらに光による制御が可能なることから、光を用いた遠隔操作に関しても可能となるため、非常に有効である。

【0010】上記のように、フォトクロミック材料は、超高密度光記録媒体や光のみで操作可能である全光スイッチへの応用が大いに期待される。フォトクロミック化合物を光メモリ素子や光スイッチング素子等の光機能素子に応用する場合、フォトクロミック化合物を含有させた薄膜の形成が必要となる。これまで薄膜形成法としては、フォトクロミック化合物をポリメチルメタクリレートやポリスチレンなどの高分子マトリックス中に分散させる方法が一般的に用いられていた。しかしながら、フォトクロミック材料は高濃度になるほど変換率が低下し、高分子に対して30%程度の濃度で最大値をとることが知られている。さらにフォトクロミック化合物の中には、高分子との相溶性が悪く、分散性が悪いという問

題も有している。その結果、これまで十分な特性が得られていなかった。

【0011】このような事情に鑑み、成膜時に高分子樹脂に分散させず、単独で薄膜形成可能である結晶およびアモルファス状態でフォトクロミック特性を示すフォトクロミック材料が提案されている。（M. Irie, Chem. Lett. 899 (1995)、特開平8-119963号、特開平9-241254号、特開平10-251630号）

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、結晶性フォトクロミック化合物は、蒸着等により薄膜形成する必要があり、量産性に劣るという欠点を有している。また、アモルファスフォトクロミック化合物は、スピニング法などの簡便な塗布方法により単独膜を形成可能という利点を有しているが、成膜時の溶液中には反応に関与しない立体構造（パラレル構造）を有するフォトクロミック化合物が半分程度存在しており、その結果、得られたフォトクロミック薄膜は、光異性化反応における異性体への変換率が最大でも50%しかならず、十分に材料特性を発現できていなかった。

【0013】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、フォトクロミック化合物の光異性化反応における異性体への変換率を向上させ、大きな吸光度変化および屈折率変化を示すフォトクロミック薄膜を提供することにある。また、上記フォトクロミック薄膜を用いて優れた光メモリ素子および光スイッチング素子等の光機能素子を提供することを目的とする。

【0014】

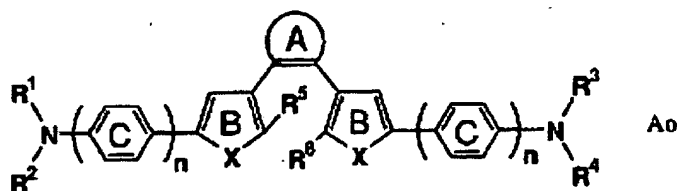
【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明のフォトクロミック薄膜は、光照射により可逆的な光異性化反応を示すフォトクロミック化合物から成り、光異性化反応における異性体への変換率（以下、単に光異性化率という。）が50%以上であることを特徴とするものであって、前記フォトクロミック化合物が、アモルファスであることも大きな特徴である。

【0015】また、前記フォトクロミック化合物は、ジアリールエテン系化合物からなるものであって、開環したジアリールエテン化合物からなるフォトクロミック化合物に光照射することによって生成した閉環したジアリールエテン化合物を所定の基板表面に塗布形成したものである。

【0016】より具体的には、フォトクロミック化合物が、光異性化反応によって化3の化学式で示されるA<sub>o</sub>化合物から、化4の化学式で示されるA<sub>c</sub>化合物へ可逆的反應し、A<sub>o</sub>化合物からA<sub>c</sub>化合物への変換率が50%以上であることを特徴とする。

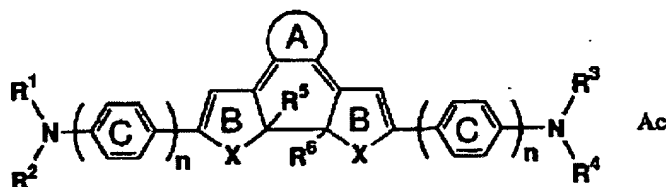
【0017】

【化3】



【0018】

【化4】



【0019】(化3、化4中、 $R^1 \sim R^4$ は、フェニル基、縮合芳香環またはヘテロ環を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ は、水素、アルキル基またはアルコキシ基を示し、Xは、酸素、硫黄または窒素を示し、環Aは、脂肪族環、酸無水物またはマレイミド基を示し、nは1～3の整数を示す。) また、上記フォトクロミック薄膜は、開環したジアリールエテン化合物からなるフォトクロミック化合物に光照射することによって閉環したジアリールエテン化合物を生成した後、これを所定の基板表面に塗布形成することの特徴とするものである。

【0020】また、本発明は、所定の基板表面に形成された薄膜に特定波長の光を照射することにより記録再生を行わせる光機能素子において、前記薄膜を上記のフォトクロミック薄膜によって形成する、あるいは所定の基板表面に導波路が形成され、前記導波路の一部若しくは全体が、フォトクロミック材料を用いて照射光により光応答する導波路で形成されている光機能素子において、前記導波路を前記フォトクロミック薄膜によって形成するものである。

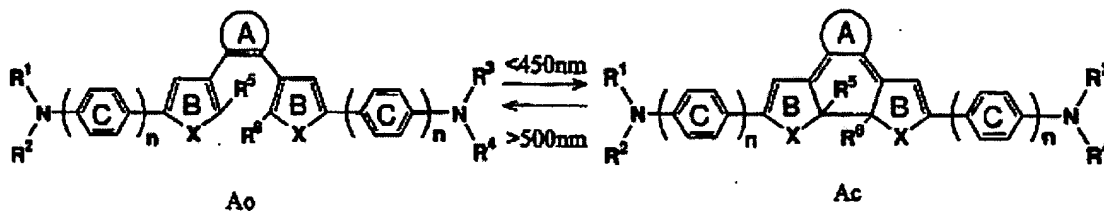
【0021】

【発明の実施の形態】本発明のフォトクロミック薄膜によれば、上記フォトクロミック化合物は、ジアリールエテンのヘテロアリール部にトリアリールアミノ基を持つため、常温でアモルファス状態とすることができ、これから成るフォトクロミック薄膜は、高分子樹脂等のようなマトリックス中に分散させる必要がなく、前述した従来の結晶膜と同様に単独で均質の状態にすることができる。分散膜に比較してより大きな光学特性変化を発現できるだけでなく、結晶膜形成に必要な真空装置等の大がかりな装置を必要とせず、スピンコート法などによる簡便な塗布法によって薄膜の形成が可能となる。

【0022】また、前記化3および化4のジアリールエテン系化合物A0、Acは、下記化5で示されるような光照射により化合物A0から化合物Acへの可逆的な光異性化反応を示す。

【0023】

【化5】



【0024】化3～5において、 $R^1 \sim R^4$ を構成するフェニル基、縮合芳香環またはヘテロ環、および環B、環Cは、結合している水素原子の一部がアルキル基、アリール基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシ基、シアノ基またはハロゲン基によって置換されていても良い。

【0025】さらに、Xとしては、特に硫黄原子であることが熱安定性が増し最も好ましい。また、環Aとしては、特にシクロペンテン環でしかも置換基がハロゲン原子、特にフッ素原子であると、化合物A0のフォトクロ

ミック化合物の合成反応における反応性が増し、収量が増加するので好適である。

【0026】化5の光異性化反応における化合物A0のモル吸光係数が5000以上、化合物Acのモル吸光係数が20000以上と非常に大きな値を示す。これらの結果、本発明のフォトクロミック薄膜は大きな吸光度変化が発現させることができる。

【0027】しかしながら、通常、ジアリールエテン系のフォトクロミック化合物は、溶液中、光反応に関与す

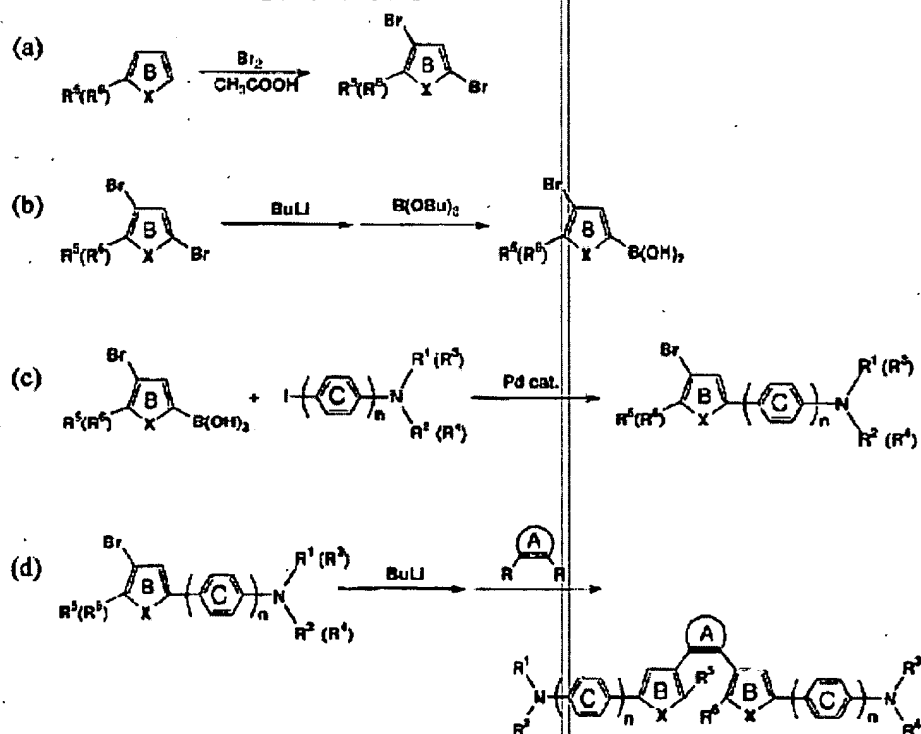
る立体構造（アンチパラレルコンフォメーション）と光反応に関与しない立体構造（パラレル構造）が約半分存在する。その結果、開環したジアリールエテンを含む溶液を塗布して得られた薄膜の場合、光異性化率は最大でも50%程度であって、フォトクロミック化合物の持つ特性を十分に発揮できないという問題がある。

【0028】これに対して、アモルファスのフォトクロミック化合物A<sub>o</sub>は、化5に示す光異性化反応における化合物A<sub>o</sub>（開環体）から化合物A<sub>c</sub>（閉環体）への反応量子収率が0.5と非常に大きいものに対して、化合物A<sub>c</sub>（閉環体）から化合物A<sub>o</sub>（開環体）への反応量子収率は、0.005以下と、A<sub>o</sub>→A<sub>c</sub>に比較して非常に小さいため、化5に示す反応式の光定常状態における光異性化率は、ほぼ100%に達する。

【0029】したがって、本発明によれば、光異性化反応により化合物A<sub>o</sub>（開環体）をすべて化合物A<sub>c</sub>（閉環体）に変換した後、塗布法により薄膜形成することにより、すべての分子が光異性化反応に関与するフォトクロミック薄膜が得られる。この結果、従来法で得られたフォトクロミック薄膜に対して、2倍の吸光度変化および屈折率変化を示すフォトクロミック薄膜を形成することが可能となる。

【0030】本発明のフォトクロミック薄膜は、真空蒸着等の大がかりな装置を用いることなく、有機薄膜形成で一般的に用いられる塗布法（スピンコート法、パーコート法、浸漬法、溶融押し出し法、スプレー法など）により形成可能である。

【0031】具体的には、前記化3の化学式で表される



化合物A<sub>o</sub>（開環体）を粘性の高い有機溶媒に溶解させ、これに450nm以下の光を照射し光異性化させ、前記化4の化学式で表される化合物A<sub>c</sub>（閉環体）の異性体は100%変換させる。その後、この化合物A<sub>c</sub>（閉環体）を含む溶液を所定の基体表面に塗布、さらに80〜150℃程度で加熱処理することにより、フォトクロミック薄膜を形成することができる。

【0032】そして、得られた化合物A<sub>c</sub>を含む薄膜に500nm以上の光を照射することにより、化合物A<sub>o</sub>（開環体）のフォトクロミック化合物に変換されるが、そのすべての分子が光異性化反応に関与する立体構造のみから成るフォトクロミック薄膜が得られる。

【0033】なお、フォトクロミック薄膜が形成される基板としては、特に限定するものではなく、その用途に応じて種々選択される。基板材料としては、有機樹脂基板や、ガラス、セラミックス、金属の群から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。また、フォトクロミック薄膜の厚みも適宜、用途に応じて設定されるが、光異性化反応性の点では、100Å〜5μmが適当である。

【0034】前記化3で表されるアモルファスフォトクロミック化合物A<sub>o</sub>（開環体）は、例えば化6の(a)〜(d)の順序で製造することができる。但し、製造方法は、この方法に限定されるものではなく、公知の方法から適宜選択して製造することができる。

【0035】

【化6】

【0036】すなわち、化6(a)の左に示されているヘテロ環化合物と臭素を酢酸溶液中反応させることにより、右に示された臭素原子が2位および4位に導入されたヘテロ環化合物が合成される。

【0037】つぎに化6(b)に示すように、ジブロモ置換ヘテロ環化合物に $-70^{\circ}\text{C}$ 程度の極低温下、ノルマルリチウムヘキサン溶液を滴下して反応させる。これにホウ素化合物B(OBu)<sub>3</sub>を加えることにより、化6(b)の右に示されたヒドロキシルホウ素置換基が置換されたヘテロ環化合物が合成される。

【0038】化6(b)で得られたホウ素置換ヘテロ環化合物にトリアリールアミンのヨウ素置換体を加え、パラジウム触媒を用いて反応を行うと、化6(c)の右に示されたヘテロ環2位にトリアリールアミノ基が置換された化合物が合成される。

【0039】図6(c)で得られた化合物とブチルリチウムを反応させ、リチウム-ハロゲン交換によりアニオン種を発生させる。このアニオン種に環A化合物(ハロゲン原子置換)を反応させることにより、目的とするジアリールエテン(図6(d)右)、つまり前記化3の化合物A○(開環体)のジアリールエテンを合成することができる本発明で用いられるフォトクロミック化合物は、分子内にトリアリール基が置換されているため、低分子でありながら安定なガラス状態を示す。そのため、該フォトクロミック化合物は、単独でアモルファス薄膜を形成することが可能であり、さらに溶液系と同様に可逆的なフォトクロミック反応を示す。

【0040】上記フォトクロミック化合物A○(開環体)に光照射させ、一旦すべて化合物Ac(閉環体)に変換させた後、これを基板表面に塗布形成した本発明のフォトクロミック薄膜は、高分子樹脂分散膜とは異なり、フォトクロミック化合物単一のアモルファス薄膜であるため、光吸収係数、屈折率、旋光性あるいは誘電率を等の光学特性も、透明媒体に分散した分散膜と比較して大きな値を示す。

【0041】また、このフォトクロミック薄膜に紫外光を照射すると、膜中でフォトクロミック反応が進行し着色する。光照射前後フォトクロミック薄膜の光学特性が、分散膜と比較して大きく変化する。特に屈折率変化は著しく、従来の分散膜では $10^{-3}$ オーダーであったのに対して、フォトクロミック分子を配向させたフォトクロミック薄膜の場合、 $10^{-2}$ オーダーの屈折率変化を示す。さらにそのスイッチングは、数ナノ秒内に完了するため、高速応答が可能となる。

【0042】本発明のフォトクロミック薄膜は、光機能素子として種々応用することができるが、その1つとしては、フォトクロミック薄膜に光照射することにより情報の記録再生を行わせる光記録媒体として用いることができる。この光記録素子によれば、アモルファスフォトクロミック化合物単独からなる光異性化率がほぼ100

％に達するフォトクロミック薄膜を記録層とするため、高いC/N比が得られる。

【0043】本発明のフォトクロミック薄膜を光記録媒体に適用する場合、真空蒸着等の大がかりな装置を用いることなく、有機薄膜形成で一般的に用いられる塗布法(スピンコート法、バーコート法、浸漬法、溶融押し出し法、スプレー法など)により所定の記録媒体基板表面に形成可能である。具体的には、粘性の高い有機溶媒に前記フォトクロミック化合物を溶解させ、その溶液を塗布、さらに $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度で加熱処理することにより、薄膜形成することができる。

【0044】本発明の光機能素子である光記録媒体P1は、図5(a)の断面図にて示すように、例えば透光性を有するポリカーボネート等の樹脂材料やガラス等から成るディスク状の基板1上に、本発明の方法により作製したフォトクロミック体からなる薄膜を記録層2として設け、さらにこの反射層3を設けたものである。

【0045】上記光記録媒体P1を構成する基板1は、透光性を有するプラスチック(例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂)やガラス、セラミック、金属等を用いることができる。また記録層は厚み $100\text{\AA}\sim 5\mu\text{m}$ (好ましくは $1000\text{\AA}\sim 1\mu\text{m}$ )程度に積層し、さらにこの上に蒸着法等により高反射で腐食され難い金属(Au、Al、Ag、Cu、Cr、Ni等)や半金属(Si等)等から成る反射層3を含み $50\text{\AA}\sim 3000\text{\AA}$ (より好ましくは $100\text{\AA}\sim 3000\text{\AA}$ )程度に積層する。

【0046】記録層2の厚みは上記範囲より薄すぎると光感度が得られないし、厚すぎると厚み方向に光反応速度が遅くなるので好ましくない。また、反射層3の場合、その厚みが上記範囲より薄すぎると反射率が得られない。

【0047】上記のように構成した光記録媒体P1によれば、基板1より入射した光L1で情報の記録ができ、反射光L2を検出することにより、情報の読み出しを行うことができる。

【0048】また、図5(b)に示す光記録媒体P2のように、基板1に不透明なものを使用する場合には、反射層3を基板1上に設け、次いで記録層2をその上に設けるようにし、記録層2側から光を照射するようにしても良い。また、これら層構成は最小限度必要な構成であって、例えば反射層や記録層を保護層で覆って多数の層構成としても良い。かくして、反射率変化が大きく、さらに着色・消色の繰り返し耐久性が良好な光記録媒体P2とすることができる。

【0049】また、上記のように基板上に記録層と反射層とから成る積層体を配設する以外に、図5(c)に示すように、透光性の基板1上に記録層2を設け、入射光

L1により情報を記録し、入射光L1と出射光L2の検出により光透過率の差によって情報の再生を行うようにした光記録媒体13とするようにしても良い。この場合においても、記録層2を透光性の保護層等で覆って多数の層構成としても良い。

【0050】さらに本発明のフォトクロミック薄膜は、吸光度だけではなく大きな屈折率変化を示すため、図らに示すような光導波路として用いる光スイッチング素子は、素子の小型化が可能となり、さらに光による制御が可能なことから、光を用いた遠隔操作に関しても可能となる。

【0051】従来のフォトリフラクティブ材料を用いた光スイッチングの場合、電界印加しなければならないという問題を有していたが、本発明のフォトクロミック薄膜を用いると、電界を印加しなくても光だけで制御可能であるため、エネルギーを消費することなく動作させることが可能となる。

【0052】なお、上記では本発明のフォトクロミック薄膜を光記録媒体や光スイッチ素子に適用した場合について示したが、本発明のフォトクロミック薄膜の用途は、必ずしもこれに限定されるものではなく、例えば調光材料や光センサ等にも適用が可能である。またこのフォトクロミック薄膜を形成する基板上記材料に限定されるものではなく、要旨を逸脱しない範囲で適宜変更実施が可能である。

【0053】

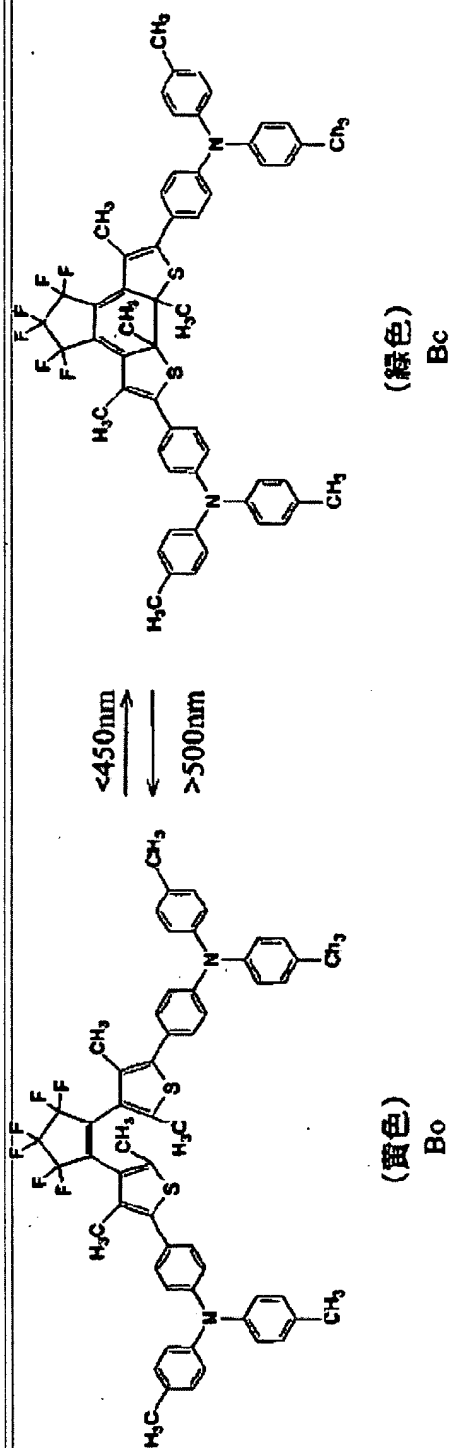
【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明の要旨を逸脱しない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0054】実施例1

下記化7および化8で示される可逆的な光異性化反応を有する化合物を用い、これらのフォトクロミック特性を表1、表2に示した。

【0055】

【化7】

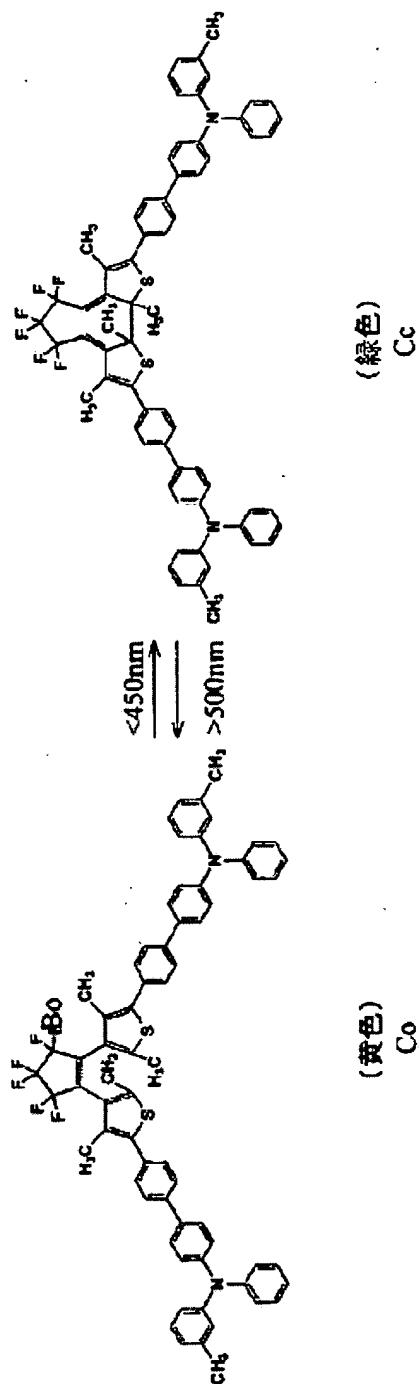


【0056】

【化8】

【0057】

【表1】



吸光係數 $\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$		量子収率 $\phi$	
閉環体	開環体	閉環反応	開環反応
8000(306nm)	20700(595nm)	0.44	0.005
51700(330nm)	24100(420nm)		

【0058】

【表2】



吸光係数 $\varepsilon / \text{M} \cdot \text{cm}^{-1}$		量子収率 $\phi$	
開環体	閉環体	閉環反応	開環反応
45200(300nm)	22500(580nm)	0.48	0.004
54000(342nm)	21000(416nm)		

【0059】化7、化8のフォトクロミック化合物は、表1、表2に示すように、いずれも紫外光および可視光照射により化合物B<sub>o</sub>から化合物B<sub>c</sub>に、および化合物C<sub>o</sub>から化合物C<sub>c</sub>に可逆的に進行した。また、いずれの化合物も閉環反応（左→右）の量子収率の方が、開環反応（右→左）の量子収率より2桁大きく、光定常状態における光異性化率は、ほぼ100%であることが分った。

【0060】示唆走査熱量分析（DSC）測定の結果、ガラス転移温度は、化合物B<sub>o</sub>は103℃、化合物B<sub>c</sub>は124℃、化合物C<sub>o</sub>は110℃、化合物C<sub>c</sub>は136℃であることを確認し、光による可逆的なフォトクロミズムを示す材料としては、最高の値を示した。

【0061】化7の化合物Bで示されるフォトクロミック化合物をトルエンに溶解させた後、342nmの紫外光を照射し、すべて閉環体である化合物B<sub>c</sub>に変換した。この溶液を石英基板上にスピコート法に塗布し、90℃でベーキングすることによって膜厚1μmのフォトクロミック薄膜1を作製した。

【0062】また、上記と全く同様にして、化8の化合物C<sub>o</sub>を用いて、閉環体である化合物C<sub>c</sub>に変換し、これを塗布、ベーキング処理して膜厚1μmのフォトクロミック薄膜2を作製した。

【0063】一般に有機薄膜は、結晶化する傾向が強く、長時間放置すると結晶化してしまい、その結晶化部分が欠陥となり特性低下を引起す。しかしながら、上記のようにして作製した薄膜1および薄膜2は、いずれも半年以上放置しても結晶化による欠陥発生はなく、さらに特性低下も見られないことを確認した。

【0064】得られた薄膜1、薄膜2をX線回折測定（XRD）測定、偏光顕微鏡観察を行ったところ、XRD測定では、ブロードなハローが観測されるだけであり、偏光顕微鏡観察ではクロスニコル状態では光が透過

せず黒色であることが観測され、均一なアモルファス薄膜であることが確認できた。

【0065】以上のようにして作製した薄膜1、薄膜2に紫外光313nmの光を照射すると膜が緑色に着色された。さらにこの光照射による吸収波長の変化は、可逆的に起こることを確認した。薄膜状態においても可逆的なフォトクロミック反応が進行することが分かった。また、薄膜状態における可逆的な光異性化率は、ほぼ100%程度を示した。

【0066】また得られた薄膜1および薄膜2は、1万回以上の繰返しフォトクロミック反応を行っても、略所80℃条件下1000時間以上放置しても、化合物劣化による特性低下は見られなかった。

（比較例1）比較として、開環体である化合物B<sub>o</sub>および化合物C<sub>o</sub>のフォトクロミック化合物をトルエンに溶解させた後、閉環体に変換することなく、石英基板上にスピコート法に塗布し、90℃でベーキングし、膜厚1μmのフォトクロミック薄膜3、4を作製した。

【0067】このように開環体である化合物B<sub>o</sub>、C<sub>o</sub>を塗布して得られた薄膜3、4は、反応に関しないパラレル構造の分子が半分程度存在するため、薄膜中における光異性化率が40%程度（薄膜3：38%、薄膜2：42%）と、本発明品である薄膜1、薄膜2に比較して半分以下であることが分かった。

【0068】図1～図4は、薄膜1～4の光照射前後における吸光度変化を示すグラフである。

（実施例2）実施例1および比較例1により作製した薄膜1、薄膜2および薄膜3、薄膜4に817nm、130nm、1550nmのレーザー光を用いて、紫外光照射前後の屈折率変化を調べ、その結果を表3に示した。

【0069】

【表3】

薄膜No.	測定波長	屈折率		$\Delta n$
		光照射前	光照射後 (光定常状態)	
薄膜1	817nm	1.619	1.658	0.039
	1300nm	1.603	1.615	0.012
	1550nm	1.599	1.609	0.010
薄膜2	817nm	1.622	1.666	0.044
	1300nm	1.608	1.626	0.018
	1550nm	1.602	1.617	0.015
薄膜3	817nm	1.619	1.636	0.017
	1300nm	1.603	1.609	0.006
	1550nm	1.599	1.604	0.005
薄膜4	817nm	1.622	1.641	0.019
	1300nm	1.608	1.615	0.007
	1550nm	1.602	1.607	0.005

【0070】表3から明らかなように、いずれの薄膜も、紫外光照射によるフォトクロミック反応の進展に伴い、屈折率が大きくなることが確認できた。しかしながら、閉環体から作成したフォトクロミック薄膜（薄膜1、2）と開環体から作成した薄膜（薄膜3、4）では、可逆的屈折率変化の割合に大きな差があり、閉環体から作成したフォトクロミック薄膜（薄膜1、2）の方が2倍程度大きな屈折率変化を示すことが分かった。

（実施例3）実施例1で得られたフォトクロミック薄膜を用いて図5（a）に示す光記録媒体P1を作製した。透光性を有するポリカーボネート基板1上に実施例1で得られたフォトクロミック薄膜1から成る記録層2を積層し、さらにこの上にA1層から成る反射層3を積層した。さらにこの上にアクリル樹脂から成る保護層（図示せず）を形成し、光記録媒体を作製した。

【0071】この光記録媒体P1全面に紫外光を照射して、記録層2のフォトクロミック化合物を若色状態にした後、400nmおよび680nmの半導体レーザーをピックアップに搭載した装置を用いて記録再生の評価を行った。400nmレーザー10mWのパワーで記録を行い、680nmレーザー0.2mWのパワーで再生を行ったところ、50dB以上の高いC/N比の再生信号が得られた。さらに再生回数は1万回以上であった。

（実施例4）実施例1で得られたフォトクロミック薄膜1を用いて図6に示すような光導波路Hを作製し、スイッチング現象を確認した。なお、この光導波路Hにおいて、11は基板、12、13はコア部、16は本発明によるフォトクロミック薄膜からなるフォトクロミッククラッド、14、15はフォトクロミック薄膜と同程度の屈折率を持つ高分子クラッドである。なお、B1、B2はカプラ部分を示す。作製した導波路に1.55nmの光を通していき、紫外光を照射したところ、屈折率が変

化し、1.55nmの光をスイッチングできることが分かった。またスイッチング速度は、従来法により得られた薄膜3により作製された導波路よりも大きいことが分かった。

#### 【0072】

【発明の効果】本発明によれば、トリアリールアミノ基を有するジアリールエテンから成るアモルファスフォトクロミック化合物を光照射により閉環体へすべて変換させた後、薄膜形成することにより、高分子樹脂媒体中に分散せず、フォトクロミック化合物単独でアモルファス薄膜を形成させることが可能であるだけでなく、薄膜中の50%以上を光異性化反応に関与させることができるため、分散膜や開環体から得られたアモルファス膜に比較して、より大きな光学特性、特に大きな吸光度変化および屈折率変化を示す。したがって、これを用いた光機能素子は、優れたデバイス特性を有し、高速応答することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例におけるフォトクロミック薄膜1の光照射前後における吸光度変化を示すグラフである。

【図2】実施例におけるフォトクロミック薄膜2の光照射前後における吸光度変化を示すグラフである。

【図3】実施例におけるフォトクロミック薄膜3の光照射前後における吸光度変化を示すグラフである。

【図4】実施例におけるフォトクロミック薄膜4の光照射前後における吸光度変化を示すグラフである。

【図5】本発明による光記録媒体P1を説明する概略断面図である。

【図6】本発明による光導波路を模式的に説明する斜視図である。

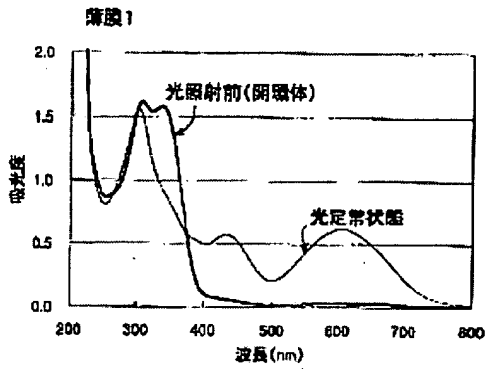
#### 【符号の説明】

1 : 基板

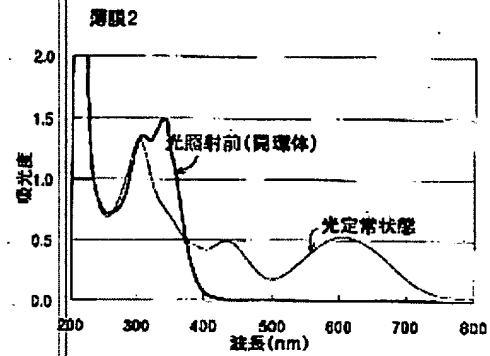
2 : 記録層  
3 : 反射層  
P1 : 光記録媒体

L1 : 入射光  
L2 : 出射光  
H : 光導波路

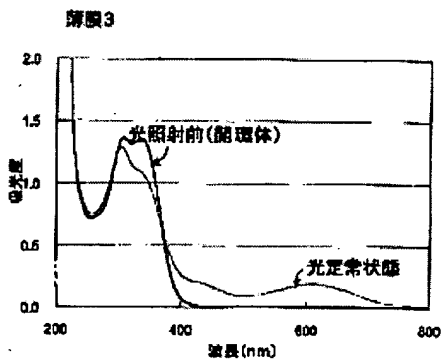
【図1】



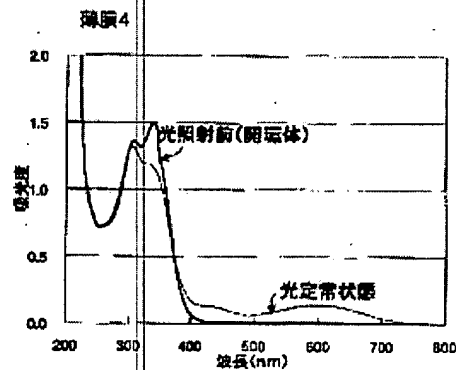
【図2】



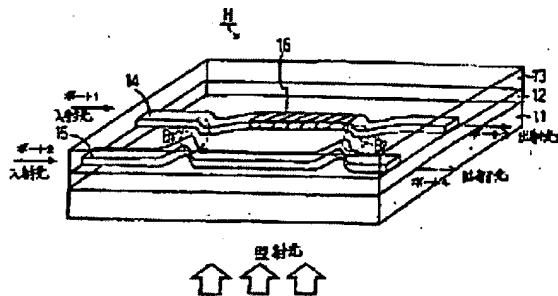
【図3】



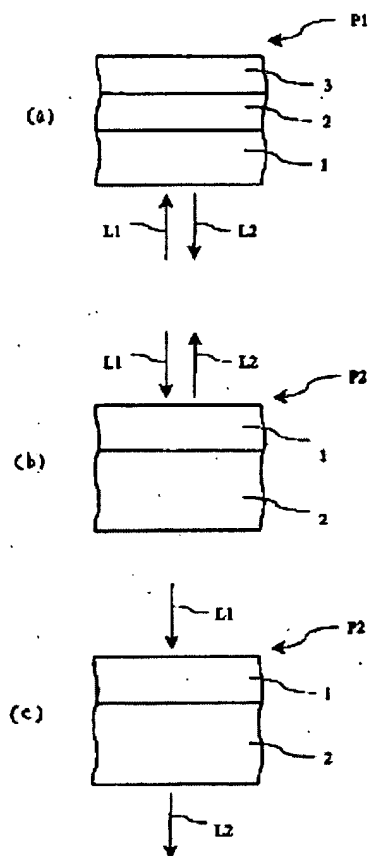
【図4】



【図6】



【図5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**